

METHOD OF EXTRUDING AND FINISHING PERFLUOROCOPOLYMER**Publication number:** JP60171110**Publication date:** 1985-09-04**Inventor:** RICHIIAADO ARAN MOOGAN; UIRIAMU HENRII
SUROON**Applicant:** DU PONT**Classification:****- international:** *C08J3/00; B29B13/00; C08F8/50; C08F214/26;
B29K27/12; C08J3/00; B29B13/00; C08F8/00;
C08F214/00; (IPC1-7): B29B13/00; B29K27/12;
C08F214/26; C08J3/00***- European:** C08F8/50**Application number:** JP19850004189 19850116**Priority number(s):** US19840571198 19840116**Also published as:**

EP0150953 (A)

EP0150953 (A)

CA1240119 (A)

EP0150953 (B)

Report a data error he

Abstract not available for JP60171110

Abstract of corresponding document: **EP0150953**

Unstable backbone links in melt-processible tetrafluoroethylene copolymers can be reduced by subjectin the copolymer to high shear under specified pressure and temperature conditions in a chamber such as twin-screw extruder.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

【物件名】

刊行物1 特開昭60-171110号公報

【添付書類】

9  307

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-171110

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月4日

B 29 B 13/00
C 08 F 214/26
C 08 J 3/00
B 29 K 27/12

7206-4F

7248-4F

4F

審査請求 有 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 パーフルオロ化コポリマーの押出仕上げ方法

⑯ 特 願 昭60-4189

⑰ 出 願 昭60(1985)1月16日

優先権主張 ⑱ 1984年1月16日⑳ 米国(US)②571198

⑲ 発 明 者 リチャード・アラン・アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105ビエンナ・セ
モーガン ブンスアベニュー 4708⑳ 発 明 者 ウィリアム・ヘンリ アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105ビエンナ・フ
イ・スローン オーティナインズストリート 905㉑ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ン・デ・ニモアス・ア ストリート1007
ンド・カンパニー

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

パーフルオロ化コポリマーの押出上
げ方法

2. 特許請求の範囲

1. a) 案内において、80～99重量%のテ
トラフルオロエチレンの単位と相補的に20～1
重量%の少なくとも1種のエチレン系不飽和共重
合体モノマーの単位の原料の溶融加工可能なコ
ポリマーであって、15より大きい主鎖の解発物
質指数および $10^3 \sim 10^6$ Pa・sの溶融粘度
を有するコポリマーを 10^3 Paより小さい絶対
圧力および220℃～450℃の温度に付し、そ
の前記コポリマーを前記室内を通して動かし
かつ500～7000回転の剪断速度に十分な時間
付して15より小さい主鎖の解発物質指数を有す
るコポリマーを生成し、そして

b) 前記コポリマーを前記室から取り出す。
ことを特徴とする熱的に安定なコポリマーを製造

する方法。

2. 前記室が親線ブロックを含有する二軸スク
リュー押出機である特許請求の範囲第1項記載の
方法。

3. コポリマーがテトラフルオロエチレンとヘ
キサフルオロプロピレンとのコポリマーである特
許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 工程b)の後に、コポリマーを溶解しなが
ら、コポリマーをフッ素ガスと接触させる特許請
求の範囲第1、2または3項記載の方法。

5. 水を前記室へ随フルオライド末端蓋のすべ
てを除去するために十分な量で添加する特許請求
の範囲第1、2または3項記載の方法。

6. 工程a)の前に、コポリマーを十分な時間
加熱と接触させて、工程a)を実施する直前にコ
ポリマーから吸収および吸着された酸素の本質的
にすべてを除去する特許請求の範囲第1、2また
は3項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

特開明60-171110(2)

本発明は、熱安定性を改良するための原料のパーフルオロ化ゴポリマーの処理に関する。

テトラフルオロエチレン(TFE)とパーフルオロ化アルファオレフィン、例えば、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)との水性分散共重合は、有用な最終製品に溶融加工する前に、さらに処理、すなわち、「仕上げ」しなくてはならない原料生成物を生成する。「仕上げ」の主要な目的は、最終製品中に気泡または空隙を生じうる揮発性物質の量を除去することである。

揮発性物質のいくつかの類は、不適当な末端基または不安定な主鎖を含む未仕上げの原料生成物中に存在しうる。種々のタイプの末端基が存在しうるが、普通の過酸塩塩基触媒の使用はカルボン酸末端基に導く。これらのカルボン酸末端基の分解は、米国特許第3,085,083号(R. C. Schreyer)中に論じられているように、加工温度における揮発性物質の主要な源でありうる。押出後のポリマーの末端基は、ビニル

($-CF=CF_2$)、ジフルオロヘイドライド($-CF_2H$)、内枝オレフィン [$-CF=CF(CF_2)_nCF_3$]、(CF_2) $_n$ CH $_3$ またはカルボン酸フルオライド(COF)であることもある。これらの末端基の相対量は、押出条件、開始剤のタイプ、脱カルボキシル化を促進しうる塩類の存在、および成分のレベルに依存する。

開始剤の第2の類は、加工中に熱劣化する比較的に不安定な結合がポリマー主鎖中に存在するためであると信じられる。これらの結合は、重合から直接得られる安定な末端基をポリマーが有する場合でさえ存在しうる。これらの結合の大部分を排除することは、低い揮発性物質のレベルを達成するために望ましい。パーフルオロポリマー中の不安定な主鎖の結合の構造は、同定されてきていないが、TFEを含まないモノマーの二酸であるように思われる。こうして、TFE/HFPコポリマーにおいて、不安定な主鎖の結合は2つの隣接するHFP単位から生ずる。TFE/HFP

コポリマーのフレーク(未仕上げ)の初期の熱分解から生ずる揮発性物質は、HFPモノマーに非常に富んでいる。TFE/HFPコポリマー中の不安定な主鎖のレベルは、分子量(および溶融粘度)の逆関数であるように思われる。これはHFP二酸が重合における末端停止機構のような組み合わせにより形成することを示唆している。ポリマーの主鎖の不安定性の構造に無関係に、溶融加工中の気泡の形成を伴う問題を生ずる濃度が存在しうる。

不安定な主鎖の結合は、良好な重合および高い剪断を達成するように設計された二軸スクリュウ押出機内のような、高い剪断の条件下で除去されることが発見された。

詳しくは、本発明の方法は、

a) 室内において、80~99重量%単位のテトラフルオロエチレンと相補的に20~1重量%単位の少なくとも1種のエチレン系不飽和共重合性モノマーの原料の(すなわち、混合したばか

りの)溶融加工可能なコポリマーであって15より大きい主鎖の揮発物質指数(backbone volatility index)および $10^2 \sim 10^4$ Pa・sの溶融粘度を有するコポリマーを 10^4 Paより小さい絶対圧力および220℃~450℃の温度に付し、その間前記コポリマーを前記室内を運して動かしかつ500~7000 mm/minの剪断速度に十分な時間付して15より小さい主鎖の揮発物質指数を有するコポリマーを生成し、そして

b) 前記コポリマーを前記室内から取り出す、ことからなる熱的に安定なコポリマーを製造する方法である。

好ましくは、室は押出機であり、最も好ましくは、溶融ブロックを含有する二軸スクリュウ押出機である。

好ましくは、 10^4 Paより小さい絶対圧力が用いられるであろう。

好ましくは、共重合性モノマーはヘキサフル

オロゾロビレンである。

好ましくは、工程③において、とくに引き続く仕上げ工程、例えば、焼通またはフッ素化を実施する場合、押出機または他の溶融物ポンピング装置を前記室へ取り付けることによりポリマーを前記室から取り出し、そして前記ポリマーをこの付加した押出機または他の溶融物ポンピング装置を通して単に押出すことにより取り出すことが最も便利である。前記押出機または他の溶融物ポンピング装置は軸スクリー押出機であることができる。

TFEゴポリマーは溶融加工可能なフッ素含有樹脂、例えば、TFE/アルファオレフィン、例えば、TFE-ヘキサフルオロプロピレンゴポリマーである。これらの溶融加工可能なフッ素含有樹脂は溶融流動性である。すなわち、これらの樹脂の溶融粘度は最高加工温度において一般に 10^4 ポアズより低く、したがって、ポリテトラフルオロエチレンに比較してピンホールおよびポ

特開昭60-171110(3)

イドが少ないフィルムを提供する。ポリテトラフルオロエチレンはきわめて優れた化学的抵抗性および耐食性を有するが、約 380°C の加工温度においてさえ $10^4 \sim 10^5$ ポアズのきわめて高い溶融粘度を有するので、溶融流動性または溶融加工性を有しない。

使用する室が押出機であるとき、計算剪断速度は次式により計算することができる。

$$\alpha = \pi \frac{DN}{h}$$

α = 剪断速度、 s^{-1}

D = スクリューの直径 (mm)

N = rpm

h = スクリューとバレル壁との間の距離 (mm)

$\pi = 3.1418$

剪断速度はスクリーチップおよび螺旋プロックのねじ山の頂において最高である。

用いる温度は、 $220 \sim 450^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $240 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

用いる停留時間は、主鎖の揮発物質指数を上に記載した値に減少するために要する時間である。一般に、これは約1～30分である。

室から取り出したポリマーが不安定な末端基を含有するか、あるいはそれが劣った色を有する場合、これらの問題はフッ素化により排除することができる。フッ素化は種々のフッ素ラジカル発生化合物を米国特許第1,210,794号に記載される条件下で使用して実施することができる。好ましくは、ポリマーをフッ素/不活性ガス混合物とポリマーの融点より低い温度において接触させる。フッ素化は部分的に充満した(ポリマーを)容器内で実施し、この容器にフッ素/不活性ガス混合物を通過させ、同時にポリマーを攪拌して新しい表面を露出させ、その時温度は $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であることができる、そして停留時間は30分ないし12時

間であることができ、低い温度においてはより長い時間を必要とする。フッ素/窒素の25/75%混合物はフッ素化剤として好ましい。カルボン酸フルオリド末端(これはフッ素と非常にゆっくり反応する)を除外して、不安定な末端はフッ素の作用によりパーフルオロメチル($-\text{CF}_3$)末端に転化する。末端基の定量的測定は、米国特許第3,085,053号に記載されている紫外分析により実施することができる。

加工すべき樹脂が $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 末端基または $-\text{CH}=\text{CF}$ 末端基に転化可能な末端基を含有するとき、酸フルオリド($-\text{COF}$)末端は $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 基の酸化により形成することができる。酸フルオリド末端は安定化技術、例えば、フッ素化に抵抗性であり、それゆえ押出加工の間に最小とすべきである。これは2つの方法で実施することができる。1) フレークおよびフレーク取扱装置を室でスパージして大気の後

素を除去する。そうでないと、酸素はビニル末端基を酸化することがある。(酸素との接触時間は採取および吸着された酸素のすべてを本質的に除去するために十分な時間である。) 2) 水を押出機内にポリマーと一緒に注入して、これにより形成された酸フルオライド末端基がカルボン酸へ加水分解されうるようにする。水分の添加の必要なレベルは、酸フルオライドのレベル(これはポリマー供給物中の末端基のタイプに依存する)および押出条件の過熱さに依存するが、一般にポリマーに基づいて0.5~1.5重量%であろう。

この方法への修正の適用は、樹脂の分解からのガス、過剰の水(使用した場合)、および低分子量のフルオロオリゴマーを除去する機能をする。

フッ素化以外の技術を利用して不安定な末端基を排除することもできることは明らかであろう。1つのこのような方法は米国特許第3,085,

特開昭60-171110(4)

083号に記載されている圧熱加熱処理である。

ある種の開始剤、例えば、パーフルオロアルキルパーオキド $[F(CF_2)_nCO_2]_2O$ は、得るから直接安定な末端基を与え、それゆえフッ素化を必要としない。

実験手順

ポリマーの標準の熔融粘度は、ASTM D-1238-52T(これを次のように修正した)に従い測定した: シリンダー、オリフィスおよびピストンチップは耐食性の合金、Haynes Stellite 19 (Haynes Stellite Co.) から作る。5.0gの試料を内径9.53mm(0.375インチ)のシリンダー(これは372±1℃に維持する)へ供給する。試料をシリンダーへ供給してから5分後に、それを直径2.10mm(0.0825インチ)、長さ8.00mm(0.315インチ)の四角形のヘリのオリフィスを通して5000gの

荷重(ピストン重り)のもとに押出す。これは44.8kPa(6.5psi)に相当する。熔融粘度(Pa)は観測された押出速度(g/分)で5317を割ることにより計算される。

加工中に気泡を形成するフルオロポリマーの傾向は、「揮発物質指数」試験により前もって測定した。この試験はポリマーの試料を380℃に加熱することにより生じた圧力を測定する。この圧力の上昇は、脱着した溶解ガス、ポリマーの末端基および主鎖の分解の結果である。ここに記載する本発明の主目的は不安定な主鎖の結合の除去である。こうして、ここに示す試料のすべてはフッ素で処理して不安定な末端基を除去した後、揮発性物質の含量の分析をした。「揮発物質指数」試験の修正を用いて、ポリマー中の溶解ガス、ことに空気の観測される圧力の上昇への寄与を除去する。ここで用いた手順において、樹脂の10.0g(w)の試料をアルミニウムはくのシンプル(simple)へ入れ、これを頂部にマノ

メーターを接するガラス管へ供給する。この管を0.1~2mmHg(13.3~267Pa)に換気し、次いで平衡に到達した時、150℃に維持された熱ブロックへ3時間入れる。この管を再換気して脱着されたガスを除去し、次いでこの管を380℃に維持された熱ブロックへ少なくとも40分間入れる。圧力の読みを時間の関数として記録する。主鎖の揮発物質指数を次式により計算する:

主鎖の揮発物質指数(V.I.)

$$= \frac{(P_{40} - P_{10})V}{10w}$$

ここで P_{10} および P_{40} は熱ブロック中にいて10および40分後の試料の圧力(mmHg)であり、Vは管の体積(ml)であり、そしてwは試料の重量(g)である。装置の体積は110±10mlである。

分析を前述のように実施したとき、高い「揮発

物質指数」は、樹脂を溶融加工するとき、例えば、成形品または封金上の被膜に溶融加工するとき機能的に分解し、揮発物質および気泡を与えるポリマー類の主鎖の不安定な結合の比較的高いレベルを示す。樹脂の性質に悪影響を及ぼす加工時に形成する気泡の量を回避するためには、「揮発物質指数」は15より小、好ましくは10より小であるべきである。

押出された立方体または押出されかつ加工された立方体の色を、白色光を試料に投光し、そして反射された光をフィルターに通過させ、それを光電池で測定することにより決定した。高いパーセントの緑(G%)の反射は、立方体の白さの高いレベルを示す。実施例において使用する顕色計は「DuColor」顕色計であった。

押出されたばかり立方体の色は、押出条件の適当さ、存在する重合開始剤の残留物のレベルおよびタイプ、および存在する場合、それらの組み合わせのレベルに依存する。剪断へ暴露した後の色

は、非常の暗色であることがある。フッ素化は高いG%値で示されるように本質的に白色の立方体を生ずる。

実施例

官能による主鎖の揮発物質の減少

加硫剤アンモニウム (APS) または重合加硫剤アンモニウム/カリウム (APS/KPS) を使用して重合しかつ重合時の様々な溶融粘度を有する数種のテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (TFE/HFPコポリマー) を、後述のようにして仕上げて、溶融加工時の気泡の形成の傾向が減少した生成物を製造した。

真空口および真空系を備える二軸スクリー押出機を使用して実験を実施した。前記押出機を同様に真空口および真空系を備える一軸スクリー押出機内へ供給した。二軸スクリー押出機は、樹脂溶融機および所望の主鎖の安定化が実施される反応器の役目をした。一軸スクリー押出機

は、スクリーンバックおよび次いでダイを通して樹脂を動かすための必要な圧力を発生させる溶融物のポンプとして使用した。真空を加えて揮発物質を溶融した樹脂から除去した。

前述の押出装置は「Komplicast」押出機 (Werner and Pfleiderer Corporation 製) である。ポリマー溶融物と接触するようになる部分には耐食性材料が使用されていた。二軸スクリー押出機は並んで配設された2本の同時回転スクリーを有した。スクリー形状は相互にかみ合う輪郭および密な隙間をもって設計されていて、スクリーは自己ぬぐい型 (self-wiping) であった。スクリーの形状は鋸歯ブロックおよび鋸歯区画を含んでいたが、最高の鋸歯は鋸歯区画において生ずる。スクリーは3つの集合する鋸歯ブロックの区画を含有した。鋸歯ブロックにおける密な隙間に加えて、高いスクリー速度 (1827rpm) は高い剪断に寄与し

た。

二軸スクリー押出機は内容物を一軸スクリー溶融ポンプ中へ送入了。一軸スクリー溶融ポンプは、スクリーンバックを通過するため低い剪断速度で圧力を発生するように設計されていた。この一軸スクリー押出機は後部に真空口を有し、ここに溶融物は二軸スクリー押出機から到達した。スクリーンバックはいくつかの異なるスクリーンサイズを含有し、それらのうちの最小は200×500メッシュであった。

ダイは15または28個の直径2.5mmの穴を有し (大きい数のダイの穴を粘度が高い樹脂に使用した) そして押出される溶融物をペレットに溶融切断し、ペレットを水流で冷却した。ペレットは直径約3.5mm、厚さ1.5~3.0mmの円筒形であった。

押出条件の詳細を表1に示す。

特開昭60-171110(6)

表1

押出データ 実施例1、2および3

実施例

パラメーター

収合開始部	APS/KPS	APS	
供給物のMV (kPa・s)	11.2	25.0	
<u>二軸スクリーン押出機の条件</u>			
速度 (s/s)	17.7	17.3	13.2
断面速度、s ⁻¹			
チャンネル	83	83	46
螺旋ブロックのねじ山の頂	1380	1770	980
スクリーン速度 (rpm)	124	182	90
バレル温度、℃	380	370	310
動力 (kW)	3.3	8.5	6.0
保圧時間、s	676	324	782
直管口の圧力 (kPa)	5.8	8.5	7.5
溶解物の温度 (出口)、℃	318	352	323

一軸スクリーン押出機の条件

断面速度、s ⁻¹			
チャンネル	2.0	3.5	9.2
隙間	97	170	450
スクリーン速度 (rpm)	8	14	37
バレル温度、℃	360	370	350
動力 (kW)	2.0	3.8	9.4
保圧時間、s	300	300	402
直管口の圧力 (kPa)	12.3	11.8	13.3

スクリーンパックの条件

圧力 (MPa)	10.1	15.2	21.4
保圧時間、s	800	820	1075

ダイの条件

ダイの孔の数	15	15	28
圧力 (MPa)	6.7	8.3	9.3
溶解物の温度、℃	355	372	365

生成物の性質

溶解粘度 (kPa・s)	9.5	22.5	68.3
G%	5	18	5

特開昭50-171110(7)

押出されたペレットは表Ⅰに示す熔融粘度を有した。ペレットは低いG値により示されるように灰-褐色であった(同様に表Ⅰにおけるように)。末端基の分析は、ペレット、ことに実施例2の試料が多少の不安定な末端基を含有することを示した。次いでペレットをフッ素ガスに暴露して色を改良しかつ残留する不安定な末端基を排除した。

引き続くフッ素化

フッ素化反応器を使用した。この反応器は、ガス入口および通気接続および電気加熱マントルを揃える変更した二重円筒形のブレンダーであった。ガス入口を回転する粒子中に沈め、そして通気口を漸減空間中に向け、そして両者を回転するブレンダー内に静止させて保持させる。ポリマーのペレットを反応器内に入れ、次いでそれを密閉し、回転を5rpmで開始した。ポリマーのペレットを反応器上の電気マントルおよびまた熱い通過した空気で加熱した。ポリマーが所望の濃度

に到達したとき、空気を遮断し、減圧を反応器に適用してすべての空気を除去した。フッ素/炭素(25/75容量%)の混合物を反応器に流して供給し、その間を電気マントルのヒーターで前記温度を維持した。フッ素化の条件を表Ⅱに要約する。



表Ⅱ

実施例の試料	ポリマー	フッ素化時間	フッ素化温度	付加されたフッ素 g/kgポリマー
	装入 ¹			
1	44%	5時間	190℃	2.49
2	60%	4時間	190℃	1.65
3	68%	4時間	190℃	0.82

(1) フッ素化器の容積の容積%。

特開昭60-171116(B)

フッ素化サイクルの終において、フッ素および電気マントルヒーターのスイッチを切り、反応器をもう一度ゆっくり排気した。次いで残留フッ素を反応器から窒素でバージした。窒素のバージを湿潤ヨウ化カリウム紙でフッ素について検査した（前記紙はフッ素の存在下に暗色化する）。フッ素が通過した後、ガス流を冷却用の冷たい空気に切替えた。パッチが冷却した後、それを降下させた。

末端基の分析はすべての不安定な末端基のほとんど完全な除去を示した（表III参照）。フッ素化ペレットの他の分析は表IVに示されている。ペレットの色は真っ白であり、これは高いBVI値により示される。

表IV中に示された押出されたフッ素化されたペレットの「主鎖の揮発物指数」(BVI)値はすべて15の値小よりもかなり下であり、これは気象不害の加工を可能とするために必要であると信じられる。試料の押出に使用したブレーク

(フッ素化して末端基を除去した)の「主鎖の揮発物指数」も表IVに示されており、そしてすべて15より大きい。押出の際に発生した弊害は低い「主鎖の揮発物指数」の達成するために必要であることが明らかである。

表 III
末端基の分析

表IIIの試料	末端基*	末端基/10 ⁶ C原子	
		フッ素化前	フッ素化後
1	-COF	0	0
	-CO ₂ H (m)	2	5
	-CF=CF ₂	51	16
	-CO ₂ H (D)	0	0
2	-COF	24	2
	-CO ₂ H (m)	51	7
	-CF=CF ₂	226	12
	-CO ₂ H (D)	19	0
3	-COF	0	0
	-CO ₂ H (m)	0	2
	-CF=CF ₂	21	4
	-CO ₂ H (D)	0	0

注： * 2つのタイプの-CO₂H末端基、すなわち、モノマーの-CO₂H (m) 末端および二量体または水素結合の-CO₂H (D) 末端が表外により見られる。

特開昭60-171110(9)

表 IV

押出されかつ剪断に、押出され、剪断に暴露され

実施例の試料 フッ素化フレーク 暴露されたベレット かつフッ素化されたベレット
 (剪断に暴露せず) (フッ素化せず)

	MV	BVI	MV	G%	MV	BVI	G%
	kPa		kPa		kPa		
1	9.0	20	9.6	5	8.67	7.8	51
2	13.7	17	22.5	18	14.3	5.7	54
3	88	18	88.3	5	45.0	3.4	49

酸フルオライド末端基の調査

これらの実施例の第1部において使用したものに類似する二軸スクリー押出機へ水を加し、このとき押出された生成物中の酸フルオライド末端基のレベルについて得られる効果を示す実験を実施した。供給物は混合APS/KPS開始剤を使用して重合されたHFA/TFEコポリマーであった。このコポリマーは37.3kPa・sの熔融粘度および10.0重量%のHFA含量を有した。押出装置は、小型である以外、前述のものと同様であった。28mmの二軸スクリー押出機はポリマーを38mmの一軸スクリー押出機へ供給し、次いでスクリーンパックおよびダイに通した。水を加し(二軸スクリー供給スロットへ直接添加した、1.0%)あるいは添加しないで、他は同一の条件下に樹脂を押出した。水を添加しないで押出した樹脂は37酸フルオライド末端/10⁶炭素原子を含有し、これに対して水を添加して押出した樹脂は検出可能な酸フルオ

イド末端を含有しなかった。

窒素をスパージするとき酸フルオライド末端基の形成について得られる効果を示すために、他の実験を実施した。水の添加について前述したのと同一のポリマー供給物および同一の装置を使用した。吸収および曝露された窒素の本質的にすべて除去するために押出機供給物ビン内のフレークをスパージすることは、酸フルオライド末端の減少に有効ではないことが発見された。しかしながら、フレークを窒素で脱圧下に一夜スパージし、次いで窒素の雰囲気供給系を通して押出機に供給すると、酸フルオライド末端基は押出された生成物中に存在しなかった。明らかに、フルオロポリマーのフレークは、長時間のスパージを必要とする十分な吸収および曝露された空気(酸素)を含有した。この実験についての対照(窒素をスパージせず、あるいは水を加さない)は、22酸フルオライド末端基/10⁶炭素原子を含有した。